

#6
C
5-3-2

PATENT APPLICATION
Q67090

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Masayuki IWASAKI, et al.

Appln. No.: 10/000,063

Group Art Unit: 2861

Confirmation No.: 9502

Examiner: Not yet assigned

Filed: December 4, 2001

For: THERMAL RECORDING MATERIAL

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

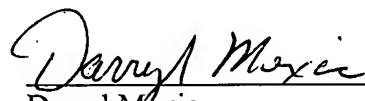
Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

RECEIVED
MAY 01 2002
TC 1700

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which claims to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,


Darryl Mexic
Registration No. 23,063

SUGHRUE MION, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: JAPAN 2000-368036
JAPAN 2001-009106
JAPAN 2001-369255

Date: April 5, 2002

RECEIVED
APR -8 2002
TECHNOLOGY CENTER 2800

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月 4日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-368036

出 願 人

Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

RECEIVED

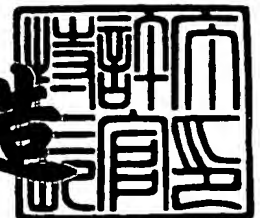
MAY 01 2002

TC 1700

2001年 9月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3083801

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-00909

【提出日】 平成12年12月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/30

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 岩崎 正幸

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 松本 孝之

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 竹内 哲夫

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 満尾 博文

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079049

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中島 淳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感熱記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体と、その上に、電子供与性無色染料及び電子受容性化合物を含有する感熱発色層と、保護層とを順次設けた感熱記録材料において、前記保護層が無機顔料及びアマイド変性ポリビニルアルコールを含有することを特徴とする感熱記録材料。

【請求項 2】 前記アマイド変性ポリビニルアルコールが架橋剤により架橋されていることを特徴とする請求項 1 に記載の感熱記録材料。

【請求項 3】 前記架橋剤が多価アルデヒド化合物及び／又は乳酸チタンであることを特徴とする請求項 2 に記載の感熱記録材料。

【請求項 4】 前記無機顔料がカオリン及び／又は体積平均粒子径が 0.5 ～ 0.9 μm の水酸化アルミニウムであることを特徴とする請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の感熱記録材料。

【請求項 5】 前記電子受容性化合物が、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェノール、4, 4'-スルホニルビス(2-(2-プロペニル)-フェノール)及び2-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホンから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は感熱記録材料に関し、詳しくは耐可塑剤性及びインクジェットインクに対する耐性に優れかつ発色濃度が高く、印刷適性に優れた感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

感熱記録材料は比較的安価な記録材料であり、且つ記録機器がコンパクトでメンテナンスフリーであるために広範囲に使用されている。感熱記録材料に対して

は、発色濃度特性等を含む感度のさらなる向上が要求されるとともに、印字後に塩ビ等と接触して保管及び／又は搬送等されることがあるので、塩ビ等の可塑剤に対する耐性が要求される。また、近年では、パソコンからのアウトプット用途としてインクジェットプリンターが普及し、オフィス等において、インクジェット記録材料と感熱記録材料の記録面同士が重ね合わさって置かれる状況が生じている。ところが、従来の感熱記録材料では、インクジェットプリンター用のインクに対する耐性が不十分であるため、感熱記録材料の記録面が、インクジェット記録材料の記録面に接触すると、感熱記録材料の画像部の濃度低下が起こるといふ問題があり、インクジェット用インクに対する耐性の向上も要求されている。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

塩ビ等の可塑剤に対する耐性は、電子供与性無色染料や電子受容性化合物等の材料を選択することにより、又は感熱記録材料の上に保護層を形成することによってある程度改善される。例えば、前記電子受容性化合物として、2，2－ビス（4－ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールA、BPA）を用いることによって、可塑剤に対する耐性が向上することが知られているが、不十分である。また、ポリビニルアルコール等からなる保護層を形成することによって、可塑剤に対する耐性が向上することが知られている。しかし、感熱記録材料をチケット用途等に供する場合は、画像情報の印字には、感熱記録以外にオフセット印刷を組み合わせる場合があり、斯かる場合に、感熱記録材料の表面に保護層があると、オフセット印刷を実施した際にインク付着ムラが生じてしまい、印刷適性（オフセット印刷における印刷適性をいう。以下、本明細書において同様である）に劣る場合がある。

【 0 0 0 4 】

本発明は前記諸問題に鑑みなされたものであって、感度を低下させることなく、可塑剤に対する耐性及び印刷適性が改善された感熱記録材料を提供することを課題とする。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための手段は以下の通りである。

<1> 支持体と、その上に、電子供与性無色染料及び電子受容性化合物を含有する感熱発色層と、保護層とを順次設けた感熱記録材料において、前記保護層が無機顔料及びアマイド変性ポリビニルアルコールを含有することを特徴とする感熱記録材料である。

<2> 前記アマイド変性ポリビニルアルコールが架橋剤により架橋されていることを特徴とする<1>に記載の感熱記録材料である。

<3> 前記架橋剤が多価アルデヒド化合物及び／又は乳酸チタンであることを特徴とする<2>に記載の感熱記録材料である。

【0006】

<4> 前記無機顔料がカオリン及び／又は体積平均粒子径が0.5～0.9 μ mの水酸化アルミニウムであることを特徴とする<1>から<3>までのいずれかに記載の感熱記録材料である。

<5> 前記電子受容性化合物が、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェノール、4, 4'-スルホニルビス(2-(2-プロペニル)-フェノール)及び2-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホンから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする<1>から<4>までのいずれかに記載の感熱記録材料である。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の感熱記録材料は、支持体と、その上に、感熱発色層及び保護層を順次形成した構成である。

以下、本発明に用いられる各材料について詳細に説明する。

【0008】

本発明の感熱記録材料は、感熱発色層上に保護層を有する。前記保護層は、アマイド変性ポリビニルアルコールと無機顔料とを含有する。前記保護層は、さらに、界面活性剤、熱可融性物質等を含有していてもよい。

【0009】

本発明において、保護層に用いる前記アマイド変性ポリビニルアルコールは、

水酸基がアマイドによって変性されたポリビニルアルコールである。例えば、「EP 2 4 0」（電気化学工業社製）、「NP 2 0 H」（電気化学工業社製）等が挙げられる。前記保護層において、前記アマイド変性ポリビニルアルコールの含有量は 1 0 ～ 9 0 質量%であるのが好ましく、2 0 ～ 8 0 質量%であるのがより好ましい。

【 0 0 1 0 】

前記アマイド変性ポリビニルアルコールは架橋剤により架橋されているのが好ましい。架橋剤により架橋されていると、可塑剤に対する耐性及び印刷適性がより改善されるので好ましい。前記架橋剤としては、エチレンジアミン等の多価アミン化合物、グリオキザール、グルタルアルデヒド、ジアルデヒド等の多価アルデヒド化合物、アジピン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド等のジヒドラジド化合物、水溶性メチロール化合物（尿素、メラミン、フェノール）、多官能エポキシ化合物、多価金属塩（Al、Ti、Zr、Mg等）等が挙げられる。中でも、多価アルデヒド化合物及び多価金属塩が好ましく、特にジアルデヒド化合物及び乳酸チタンが好ましい。前記架橋剤として、ジアルデヒド化合物及び／又は乳酸チタン、より好ましくはジアルデヒド化合物及び乳酸チタンを用いると、印刷適性がより向上するので好ましい。

【 0 0 1 1 】

前記アマイド変性ポリビニルアルコールに対する前記架橋剤の添加量は、2 ～ 4 0 質量%であるのが好ましく、5 ～ 3 0 質量%であるのがより好ましい。尚、架橋剤を 2 種以上併用する場合は、架橋剤の含有量の合計が前記範囲であるのが好ましい。

【 0 0 1 2 】

前記保護層が含有する無機顔料としては、水酸化アルミニウム、カオリン、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、二酸化チタン、二酸化ケイ素、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、タルク、クレー、焼成クレー、コロイダルシリカ等を用いることができる。中でも、前記無機顔料として水酸化アルミニウム及びカオリンを用いると、耐可塑化剤性がより改善されるので好ましい。無機顔料の平均粒子径については特に制限ないが、前記水酸化アルミニウムとしては、体積平均粒子

径が 0.5～0.9 μm のものを用いるのが好ましい。前記保護層において、前記無機顔料の含有量は 10～90 質量%であるのが好ましく、20～80 質量%であるのがより好ましい。

【0013】

前記保護層には、本発明の効果を損なわない範囲において、前記アマイド変性ポリビニルアルコール以外の水溶性高分子を含有させてもよい。前記水溶性高分子としては、ポリビニルアルコールまたはアマイド変性以外の変性ポリビニルアルコール、でんぷんあるいは酸化でんぷん、尿素リン酸エステル化でんぷん等の変性でんぷん、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体アルキルエステル化物、スチレンーアクリル酸共重合体等のカルボキシル基含有重合体等が挙げられる。

【0014】

また、前記保護層には、界面活性剤を含有させることができる。界面活性剤を含有させると、インクジェットインクに対する耐性がより向上するので好ましい。前記界面活性剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等のスルホコハク酸アルキルエステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル、ヘキサメタリン酸ソーダ、パーフルオロアルキルカルボン酸塩等が好ましく、中でもスルホコハク酸アルキルエステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステルがより好ましい。前記保護層において、界面活性剤の含有量は 0.5～10 質量%が好ましく、1～5 質量%がより好しい。

【0015】

その他、前記保護層には、潤滑剤、消泡剤、蛍光増白剤、有色の有機顔料等を本発明の効果を損なわない範囲で含有させることができる。前記潤滑剤としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の金属石鹸、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス・合成高分子ワックス等のワックス類が挙げられる。

【0016】

前記保護層は、前記アマイド変性ポリビニルアルコール、無機顔料及び所望に

よりその他の材料を、溶媒に溶解及び／又は分散させた塗布液を調製し、該塗布液を後述する感熱発色層上に塗布することによって形成することができる。尚、前記アマイド変性ポリビニルアルコールを前記架橋剤によって架橋する場合は、前記塗布液中に前記架橋剤を添加し、塗布乾燥することによって、もしくは該保護層に隣接する層に前記架橋剤を添加することによって、前記アマイド変性ポリビニルアルコールを架橋することができる。また、前記塗布液の調製時には、予めサンドミル等の分散機を用いて、所望の平均粒子径範囲の無機顔料分散液を調製した後、この分散液を前記アマイド変性ポリビニルアルコールの水溶液に添加することもできる。前記塗布液の調製には、溶媒として水、又は水を主成分としアルコール等の親水性有機溶媒を添加した混合溶媒を用いることができる。

【0017】

前記塗布液を塗布する方法としては、特に限定されず、例えばエアナイフコーター、ロールコーター、ブレードコーター及びカーテンコーター等の方法を利用することができる。特にカーテンコーター法により保護層を形成すると、感度が向上するので好ましい。また、前記塗布液を塗布乾燥して形成した層に、カレンダー加工等を施し、平滑化処理をすることもできる。

【0018】

前記保護層は、前記塗布液を乾燥重量で $0.5 \sim 3 \text{ g/m}^2$ となる様に、感熱発色層上に塗布して形成するのが好ましい。また、前記保護層の厚みは、通常、 $0.5 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。

【0019】

本発明の感熱記録材料は、熱の供与によって発色する感熱発色層を有する。前記感熱発色層は、少なくとも、電子供与性無色染料及び電子受容性化合物を含有し、所望により増感剤、顔料、画像安定剤等を含有していてもよい。前記電子供与性無色染料と電子受容性化合物とは、熱の供与によって発色反応する。例えば、層内において、樹脂からなるバインダ等に電子供与性無色染料及び電子受容性化合物を分散させておき、常温では各成分を非接触状態に維持し、熱の供与によって各成分を拡散させて接触させ、発色反応を進行させることができる。

【0020】

前記電子供与性無色染料としては、フタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、インドリルフタリド系化合物、ロイコオーラミン系化合物、ローダミンラクタム系化合物、トリフェニルメタン系化合物、トリアゼン系化合物、スピロピラン系化合物、ピリジン系、ピラジン系化合物及びフルオレン系化合物等の各種化合物を挙げることができる。

【 0 0 2 1 】

前記フタリド系化合物としては、例えば、米国再発行特許第 2 3, 0 2 4 号、米国特許第 3, 4 9 1, 1 1 1 号、同第 3, 4 9 1, 1 1 2 号、同第 3, 4 9 1, 1 1 6 号及び同第 3, 5 0 9, 1 7 4 号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) -6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス (p-ジエチルアミノ-ο-ブトキシフェニル) -4-アザフタリド、3-(p-ジエチルアミノ-ο-ブトキシフェニル) -3-(1-ペンチル-2-メチルインドール-3-イル) -4-アザフタリド、3-(p-ジプロピルアミノ-ο-メチルフェニル) -3-(1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル) -5-アザ (又は-6-アザ、又は-7-アザ) フタリド等が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

前記フルオラン系化合物としては、例えば、米国特許第 3, 6 2 4, 1 0 7 号、同第 3, 6 2 7, 7 8 7 号、同第 3, 6 4 1, 0 1 1 号、同第 3, 4 6 2, 8 2 8 号、同第 3, 6 8 1, 3 9 0 号、同第 3, 9 2 0, 5 1 0 号、同第 3 9 5 9, 5 7 1 号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、2-(ジベンジルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-イソブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-6-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ピペリジノ

アミノフルオラン、2-(α -クロロアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(3,4-ジクロロアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン等が挙げられる。

【0023】

前記チアジン系化合物としては、例えば、ベンゾイルロイコメチレンブルー、 p -ニトロベンジルロイコメチレンブルー等が挙げられる。

【0024】

前記ロイコオーラミン系化合物としては、例えば、4,4'-ビス-ジメチルアミノベンズヒドリンベンジルエーテル、 N -ハロフェニル-ロイコオーラミン、 N -2,4,5-トリクロロフェニルロイコオーラミン等が挙げられる。

【0025】

前記ローダミンラクタム系化合物としては、ローダミン-B-アニリノラクタム、ローダミン-(p -ニトリノ)ラクタム等が挙げられる。

【0026】

前記スピロピラン系化合物としては、例えば、米国特許第3,971,808号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、3-メチル-スピロ-ジナフトピラン、3-エチル-スピロ-ジナフトピラン、3,3'-ジクロロ-スピロ-ジナフトピラン、3-ベンジル-スピロ-ジナフトピラン、3-メチル-ナフト-(3-メトキシ-ベンゾ)スピロピラン、3-プロピル-スピロ-ジベンゾピラン等が挙げられる。

【0027】

前記ピリジン系、ピラジン系化合物類としては、例えば、米国特許第3,775,424号、同第3,853,869号、同第4,246,318号に記載の化合物が挙げられる。

【0028】

前記フルオレン系化合物としては、例えば、特願昭61-240989号等に記載の化合物が挙げられる。

【0029】

特に、黒色に発色する電子供与性無色染料としては、3-ジ(n -ブチルアミ

ノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、2 - アニリノ - 3 - メチル - 6 - N - エチル - N - s e c - ブチルアミノフルオラン、3 - ジ (n - ペンチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N - イソアミル - N - エチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N - n - ヘキシル - N - エチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - [N - (3 - エトキシプロピル) - N - エチルアミノ] - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジ (n - ブチルアミノ) - 7 - (2 - クロロアニリノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - (2 - クロロアニリノ) フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N - シクロヘキシル - N - メチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン等が挙げられる。

【0030】

中でも、非画像部の地肌カブリが抑制できる点で、3 - ジ (n - ブチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、2 - アニリノ - 3 - メチル - 6 - N - エチル - N - s e c - ブチルアミノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオランが好ましい。

【0031】

その他、シアン、マゼンタ、イエロー発色色素用電子供与性無色染料としては、米国特許第4, 800, 149号明細書等に記載の各色素を使用することができる。さらに、イエロー発色色素用電子供与性無色染料としては、米国特許第4, 800, 148号明細書等に記載の色素も使用することができ、シアン発色色素用電子供与性無色染料としては、特開平63-53542号公報等に記載の色素も使用することができる。

【0032】

前記電子供与性無色染料の塗設量としては、 $0.1 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ が好ましく、発色濃度および地肌かぶり濃度の観点から $0.2 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【0033】

前記電子受容性化合物としては、例えば、フェノール誘導体、サリチル酸誘導体、芳香族カルボン酸の金属塩、酸性白土、ペントナイト、ノボラック樹脂、金

属処理ノボラック樹脂、金属錯体等が挙げられる。具体的には、特公昭40-9309号、特公昭45-14039号、特開昭52-140483号、特開昭48-51510号、特開昭57-210886号、特開昭58-87089号、特開昭59-11286号、特開昭60-176795号、特開昭61-95988号等に記載されている。

【0034】

これらの中でも、例えば、フェノール誘導体としては、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4-tert-ブチルフェノール、4-フェニルフェノール、4-ヒドロキシジフェノキシド、1, 1'-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1'-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルブタン、4, 4'-sec-イソオクチリデンジフェノール、4, 4'-sec-ブチリデンジフェノール、4-tert-オクチルフェノール、4-p-メチルフェニルフェノール、4, 4'-メチルシクロヘキシリデンフェノール、4, 4'-イソペンチリデンフェノール、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル等を挙げることができる。

【0035】

サリチル酸誘導体としては、4-ペンタデシルサリチル酸、3, 5-ジ(α -メチルベンジル)サリチル酸、3, 5-ジ(tert-オクチル)サリチル酸、5-オクタデシルサリチル酸、5- α -(p- α -メチルベンジルフェニル)エチルサリチル酸、3- α -メチルベンジル-5-tert-オクチルサリチル酸、5-テトラデシルサリチル酸、4-ヘキシルオキシサリチル酸、4-シクロヘキシルオキシサリチル酸、4-デシルオキシサリチル酸、4-ドデシルオキシサリチル酸、4-ペンタデシルオキシサリチル酸、4-オクタデシルオキシサリチル酸等、及びこれらの亜鉛、アルミニウム、カルシウム、銅、鉛塩等が挙げられる。

【0036】

また、特に、前記黒色に発色する電子供与性無色染料として例示した電子供与性染料と組み合わせられ、発色濃度が高い色素を形成可能な電子受容性化合物とし

ては、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェノール)プロパン(ビスフェノール A)、4-tert-ブチルフェノール、4-フェニルフェノール、4-ヒドロキシジフェノキシド、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1'-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1'-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルブタン、4, 4'-sec-イソオクチリデンジフェノール、4, 4'-sec-ブチリレンジフェノール、4-tert-オクチルフェノール、4-p-メチルフェニルフェノール、4, 4'-メチルシクロヘキシリデンフェノール、4, 4'-イソペンチリデンフェノール、4-ヒドロキシ-4-イソプロピルオキシジフェニルスルホン、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン等が挙げられる。中でも、前記電子受容性化合物が、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェノール、4, 4'-スルホニルビス(2-(2-プロペニル)-フェノール)及び2-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホンから選ばれる少なくとも一種であると、可塑剤に対する耐性がより向上するので好ましい。

【0037】

前記感熱発色層における前記電子受容性化合物の含有量としては、電子供与性無色染料に対して50~400質量%であるのが好ましく、100~300質量%であるのが特に好ましい。

【0038】

本発明の感熱記録材料において、前記感熱発色層には、増感剤を含有させるのが好ましい。前記増感剤としては、2-ベンジルオキシナフタレンや脂肪族アマイドが好ましく用いられ、前記脂肪族アマイドとしては、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アマイド、メチロールステアリン酸アマイドが好ましく用いられる。前記増感剤の含有量は、電子受容性化合物100質量部に対し75~200質量部であるのが好ましく、100~150質量部であるのがより好ましい。増感剤の使用量が75~200質量部の範囲内にあると、感度向上の効果が大きく、かつ画像保存性もよい。

【 0 0 3 9 】

本発明の感熱記録材料は、その他、増感剤として、ステアリル尿素、p-ベンジルビフェニール、ジ(2-メチルフェノキシ)エタン、ジ(2-メトキシフェノキシ)エタン、 β -ナフトール-(p-メチルベンジル)エーテル、 α -ナフチルベンジルエーテル、1,4-ブタンジオール-p-メチルフェニルエーテル、1,4-ブタンジオール-p-イソプロピルフェニルエーテル、1,4-ブタンジオール-p-tert-オクチルフェニルエーテル、1-フェノキシ-2-(4-エチルフェノキシ)エタン、1-フェノキシ-2-(クロロフェノキシ)エタン、1,4-ブタンジオールフェニルエーテル、ジエチレングリコールビス(4-メトキシフェニル)エーテル、m-ターフェニル、シュウ酸メチルベンジルエーテル、1,2-ジフェノキシメチルベンゼン、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、1,4-ビス(フェノキシメチル)ベンゼン等を含含有していてもよい。

【 0 0 4 0 】

本発明の感熱記録材料において、前記感熱発色層には顔料を含有させることが好ましい。前記顔料としては、非晶質シリカ、立方晶型炭酸カルシウム、イガ状炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、カオリン等が挙げられ、中でも炭酸カルシウム、水酸化アルミニウムなどの塩基性顔料が、地肌かぶりが少ない感熱記録材料を得るという点から好ましく用いられる。

【 0 0 4 1 】

本発明の感熱記録材料において、前記感熱発色層には画像安定剤を含有させることができる。前記画像安定剤として、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタンを使用するのが好ましい。

前記画像安定剤の含有量は、塩基電子供与性無色染料100質量部に対し、10~100質量部であるのが好ましく、30~60質量部であるのがより好ましい。その他、前記画像安定剤としては、フェノール化合物、特にヒンダードフェノール化合物が有効であり、例えば1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)ブタン、1,1,3-トリス(2-エチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、1,1,3-トリス

(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)プロパン、2, 2'-メチレン-ビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス(6-tert-ブチル-4-エチルフェノール) 4, 4'-ブチリデン-ビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、4, 4'-チオ-ビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等が挙げられる。

【0042】

本発明の感熱記録材料において、前記感熱発色層には、層を形成するためのバインダを含有させることができる。前記バインダとしては、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン類(変性デンプンを含む)、ゼラチン、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-無水マレイン酸共重合体のケン化物等の水溶性バインダが挙げられる。又、スチレン-ブタジエン共重合物、酢酸ビニル共重合物、アクリロニトリル-ブタジエン共重合物、アクリル酸メチル-ブタジエン共重合物、ポリ塩化ビニリデンの如き合成高分子ラテックス系のバインダ等を用いることもでき、前記水溶性バインダと併用することもできる

尚、前記バインダは後述する感熱発色層の形成に用いられる塗布液の調製において、前記電子供与性無色染料等の分散媒として使用される水溶性バインダであってもよい。

【0043】

前記感熱発色層は、電子供与性無色染料、電子受容性化合物及び所望により添加される他の成分を含有する塗布液を調製し、該塗布液を支持体(後述する下塗り層を有する場合は該層)上に、塗布乾燥することによって形成することができる。前記塗布液において、前記電子供与性無色染料及び前記電子受容性化合物は、水溶性バインダの水溶液中に分散された状態であるのが好ましい。例えば、予め、前記電子供与性無色染料及び前記電子受容性化合物をそれぞれサンドミル等の分散機を用いて水溶性バインダの水溶液中に分散させた分散液を調製し、この分散液を混合することによって、前記塗布液を調製することができる。前記水溶

性バインダとしては、25℃の水に対して5質量%以上溶解する化合物であることが好ましい。前記水溶性バインダの具体例としては、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン類（変性デンプンを含む）、ゼラチン、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-無水マレイン酸共重合体のケン化物等が挙げられる。

【0044】

前記感熱発色層用の塗布液を調製する際、電子受容性化合物は、水溶性バインダの水溶液中に分散した状態であるのが好ましく、その粒径としては、体積平均粒径で1.0 μm 以下が好ましく、0.5~0.7 μm がより好ましい。前記体積平均粒径が、前記範囲であると発色濃度を高くすることができる。該体積平均粒径も、レーザ回折式粒度分布測定器（例えば、LA500（ホリバ（株）製）等により容易に測定できる。

【0045】

前記電子供与性無色染料、前記電子受容性化合物及び増感剤等の分散媒（水溶性バインダの水溶液）中への分散は、ボールミル、アトライター、サンドミル等の攪拌・粉碎機により同時又は別々に分散し、塗液として調製される。塗液中には、更に必要に応じて、金属石鹼、ワックス、界面活性剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤及び蛍光染料等を添加してもよい。

【0046】

前記金属石鹼としては高級脂肪酸金属塩が用いられ、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム及びステアリン酸アルミニウム等が用いられる。前記ワックスとしてはパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス、メチロールステアロアミド、ポリエチレンワックス、ポリスチレンワックス及び脂肪酸アミド系ワックス等が単独或いは混合して用いられる。前記界面活性剤としてはアルキルベンゼンスルホン酸のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、スルホコハク酸系のアルカリ金属塩及びフッ素含有界面活性剤等が用いられる。

【0047】

前記塗布液を塗布する方法としては、特に限定されず、例えばエアークレイフ

コーター、ロールコーター、ブレードコーター及びカーテンコーター等の方法を利用することができる。特にカーテンコーター法により感熱発色層を形成すると、感度が向上するので好ましい。また、前記塗布液を塗布乾燥して形成した層に、キャレンダー加工等を施し、平滑化処理をすることもできる。

【 0 0 4 8 】

前記感熱発色層は、前記塗布液を乾燥重量で $1 \sim 7 \text{ g/m}^2$ となる様に、支持体等上に塗布して形成するのが好ましい。また、前記感熱発色層の厚みは、通常、 $1 \mu\text{m} \sim 7 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。

【 0 0 4 9 】

本発明において使用する支持体としては従来公知の支持体を用いることができる。具体的には、上質紙等の紙支持体、紙に樹脂または顔料を塗布したコート紙、樹脂ラミネート紙、下塗り層を有する上質紙、合成紙、またはプラスチックフィルム等の支持体が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

上記支持体としては、J I S - P 8 1 1 9 で規定される平滑度が 1 5 0 秒以上の平滑な支持体がドット再現性の観点から好ましい。

【 0 0 5 1 】

さらに、前記支持体には下塗り層を設けてもよい。前記下塗り層には、バインダと顔料とを含有させるのが好ましい。前記顔料としては一般の無機、有機顔料を使用できるが、特に J I S - K 5 1 0 1 で規定する吸油度が 40 ml/100 g (cc/100 g) 以上の顔料が好ましい。具体的には、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、カオリン、焼成カオリン、非晶質シリカ、尿素ホルマリン樹脂粉末等が挙げられる。この中でも、上記吸油度が $70 \text{ ml/100 g} \sim 80 \text{ ml/100 g}$ の焼成カオリンが特に好ましい。

また、これらの顔料を支持体に塗布する場合の顔料量は、 2 g/m^2 以上、好ましくは 4 g/m^2 以上であり、 $7 \text{ g/m}^2 \sim 12 \text{ g/m}^2$ が特に好ましい。

【 0 0 5 2 】

前記下塗り層に使用するバインダとしては、水溶性高分子および水性バインダが挙げられる。これらは 1 種若しくは 2 種以上を混合して使用してもよい。上記

水溶性高分子としては、デンプン、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、カルボキシメチルアルコール、メチルセルロース、カゼイン等が挙げられる。

上記水性バインダとしては、合成ゴムラテックス、または合成樹脂エマルションが一般的であり、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルション等が挙げられる。

これらバインダの使用量は、下塗り層に添加される顔料に対して、3～100質量%、好ましくは5～50質量%、特に好ましくは8～15質量%である。また前記下塗り層にはワックス、消色防止剤、界面活性剤等を添加してもよい。

【0053】

前記下塗り層の塗布には、公知の塗布方式を使用することができる。具体的には、エアナイフコーター、ロールコーター、ブレードコーター、グラビアコーター、カーテンコーター等を用いた方式を使用でき、中でも、ブレードコーターを用いた方式が好ましい。さらに、必要に応じてカレンダー等の平滑処理を施して使用してもよい。

【0054】

【実施例】

以下実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。又、特に断わらない限り例中の部及び%は、それぞれ質量部及び質量%を示す。

また、平均粒子径はLA500（ホリバ製）を用いて測定した。

・ 実施例 1

（感熱発色層用塗布液の調製）

< A 液（電子供与性無色染料）調製 >

以下の組成を用いボールミルで平均粒子径が0.8 μmの分散液を得た。

2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン 10部

ポリビニルアルコール2.5%水溶液（PVA-105、クラレ社製）

（ケン化度98.5モル% 重合度500 クラレ製） 50部

【0055】

<B液（電子受容性化合物）調製>

以下の組成を用いボールミルで平均粒子径が0.8 μ mの分散液を得た。

ビスフェノールA	20部
ポリビニールアルコール2.5%水溶液（PVA-105）	100部

<C液（増感剤）調製>

以下の組成を用いボールミルで平均粒子径が0.8 μ mの分散液を得た。

2-ベンジルオキシナフタレン	20部
ポリビニールアルコール2.5%溶液（PVA-105）	100部

<D液（顔料）調製>

以下の組成を用いサンドミルで平均粒子径が2.0 μ mの顔料分散液を得た。

炭酸カルシウム	40部
ポリアクリル酸ソーダ	1部
水	60部

【0056】

上記A液を60部、B液を120部、C液を120部、D液を101部、ステアリン酸亜鉛30%分散液を15部、パラフィンワックス（30%分散液）液を15部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ（25%）を4部混合して、感熱発色層用塗布液を調製した。

【0057】

（保護層用塗布液の調製）

以下のものをサンドミルで分散し、平均粒径2 μ mの顔料分散液を得た。

炭酸カルシウム	40部
ポリアクリル酸ソーダ	1部
水	60部

アマイド変性ポリビニールアルコール（EP240、電気化学工業社製）の8%水溶液 840部に、前記D液 101部を混合し、更に平均粒子径0.15 μ mのステアリン酸亜鉛乳化分散物（ハイドリンF115 中京油脂製）を25部及びスルホコハク酸2-エチルヘキシルエステルソーダ塩2%水溶液 125部を混合して保護層用塗布液を調製した。

【 0 0 5 8 】

(感熱記録材料の作製)

調製した感熱発色層用塗布液を、アンダーコート原紙上（坪量 50 g/m^2 の上質紙上に顔料とバインダを主成分とする下塗り層（ 10 g/m^2 ）を設けた支持体上）に、乾燥後の塗布量が 4 g/m^2 になるようにエアナイフコートで塗布し、乾燥、カレンダー処理して感熱発色層を形成した。その後、調製した保護層用塗布液を前記感熱発色層上に乾燥後の塗布量が 2 g/m^2 となるようにエアナイフコートで塗布し、乾燥、カレンダー処理して感熱記録材料を得た。

【 0 0 5 9 】

・ 実施例 2

実施例 1 において、前記感熱発色層用塗布液及び前記保護層用塗布液を、カーテンコート法により塗布して、感熱発色層及び保護層を形成した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製した。

【 0 0 6 0 】

・ 実施例 3

実施例 2 において、保護層用塗布液の調製に用いた炭酸カルシウムを、平均粒径 $0.6 \mu\text{m}$ の水酸化アルミニウム（C-3005、住友化学社製）に代えた以外は、実施例 2 と同様にして感熱記録材料を作製した。

【 0 0 6 1 】

・ 実施例 4

実施例 2 において、保護層用塗布液の調製に用いた炭酸カルシウムを、カオリン（カオブライト、白石工業社製）に代えた以外は実施例 2 と同様にして実施例 4 の感熱記録材料を得た。

【 0 0 6 2 】

・ 実施例 5

実施例 3 において、保護層用塗布液に、下記組成の架橋剤組成物を添加した以外は実施例 3 と同様にして感熱記録材料を作製した。

乳酸チタン 4 2 % 水溶液

1 6 部

(オルガチックス CT-315、松本製薬社製)

グリオキサール 4 2 % 水溶液

1 6 部

【 0 0 6 3 】

・ 実施例 6

実施例 5 において、B 液の調製に用いたビスフェノール A を 2, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンに代えた以外は、実施例 5 と同様にして感熱記録材料を作製した。

【 0 0 6 4 】

・ 実施例 7

実施例 5 において、B 液の調製に用いたビスフェノール A を 2, 4 - ビス (フェニルスルホニル) フェノールに代えた以外は、実施例 5 と同様にして感熱記録材料を作製した。

【 0 0 6 5 】

・ 実施例 8

実施例 5 において、B 液の調製に用いたビスフェノール A を 4, 4' - スルホニルビス (2 - (2 - プロペニル) - フェノール) に変更した以外は、実施例 5 と同様にして感熱記録材料を作製した。

【 0 0 6 6 】

・ 実施例 9

実施例 5 において、B 液の調製に用いたビスフェノール A を 4 - ヒドロキシ - 4' - イソプロポキシジフェニルスルホンに代えた以外は、実施例 5 と同様にして感熱記録材料を作製した。

【 0 0 6 7 】

・ 比較例 1

実施例 1 において、アマイド変性ポリビニルアルコール 8 % 水溶液を、完全ケン化ポリビニルアルコール (PVA 117、クラレ社製) に代えた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製した。

【 0 0 6 8 】

・ 比較例 2

実施例 1 において、保護層を形成しなかった以外は実施例 1 と同様にして感熱

記録材料を作製した。

【 0 0 6 9 】

実施例 1 ～ 9 及び比較例 1 ～ 2 の感熱記録材料について、感度、インクジェットインクに対する耐性、可塑剤に対する耐性及び印刷適性を以下のようにして評価した。評価結果を下記表 1 に示す。

< 感度 >

京セラ（株）製サーマルヘッド（K J T - 2 1 6 - 8 M P D 1）及びヘッド直前に 100 kg/cm^2 の圧力を有する感熱印字装置にてヘッド電圧 2.4 V、パルス周期 10 ms の条件で圧力ロールを使用しながらパルス幅 2.1 ms で印字し、その印字濃度をマクベス反射濃度計 R D - 9 1 8 で測定した。尚、数値が高いほど感度が良好であることを示す。

< インクジェットインク耐性（I J 耐性） >

インクジェットプリンター（E P S O N M J 9 3 0 C）で高画質プリントした画像と、前記< 感度 > の場合と同様にして印字した感熱記録材料の感熱記録面をコンタクトさせ、25℃48時間放置処理した。その後、画像濃度をマクベス R D 9 1 8 で測定した。また、未処理品画像濃度も測定し、これに対する処理品画像濃度の比（残存率）を算出した。数値が高いほどインクジェットインク耐性が良好であることを示す。

【 0 0 7 0 】

< 耐可塑剤性 >

前記< 感度 > の場合と同様にして印字した感熱記録材料の感熱記録面を外側にして、直径 3 インチの紙管にのせ、その上に塩ビ製のラップ（ポリマラップ 3 0 0、信越化学社製）を 1 回巻き付け、40℃で 4 8 時間放置した。その後、画像濃度をマクベス R D 9 1 8 で測定した。また、未処理品画像濃度も測定し、これに対する処理品画像濃度の比（残存率）を算出した。数値が高いほど耐可塑剤性が良好であることを示す。

< 印刷適性 >

オフセット輪転式印刷機（T O F 型、大陽機械製作所製）のダールグレンユニットを用いて、ブランケットとしてポリファイブロン 1 0 0 S（大陽機械製作所

製)を用い、且つUVインキ(東華 RNC405 グリーンL、T&K TOKA社製)を用いて、ライン速度100m/minにて、500m長の連続印刷を実施した。インキが付着した部分のカスレ程度を目視にて、以下の基準で評価した。尚、オフセット印刷時の湿し水は下記組成とした。

エッチ液(EU-3、富士写真フイルム社製)	1部
イソプロピルアルコール	5部
水	94部

評価基準

- ◎ : 全くかすれのない高品位な印刷であった。
 ○ : わずかにかすれが認識できるが、実用上問題ない程度であった。
 × : かすれが目立った。

【0071】

【表1】

	感度	IJ耐性	耐可塑剤性	印刷適性
実施例1	1.23	0.09	82%	○
実施例2	1.25	0.08	88%	○
実施例3	1.26	0.09	90%	○
実施例4	1.25	0.08	92%	○
実施例5	1.23	0.08	93%	◎
実施例6	1.22	0.08	97%	◎
実施例7	1.21	0.08	99%	◎
実施例8	1.23	0.08	98%	◎
実施例9	1.22	0.09	98%	◎
比較例1	1.23	0.09	80%	×
比較例2	1.30	1.25	25%	◎

【0072】

表 1 に示す結果から、実施例 1 ～ 9 の感熱記録材料は、保護層を有しない比較例 2 の感熱記録材料と比較して、感度をほぼ同程度に維持しつつ、耐 I J 性及び耐可塑剤性ともに優れていることがわかる。また、無変性ポリビニルアルコールからなる保護層を有する比較例 1 の感熱記録材料と比較して、耐可塑剤性及び印刷適性が格段に改善されていることがわかる。さらに、実施例 5 ～ 9 の感熱記録材料は、保護層中のアマイド変性ポリビニルアルコールが架橋剤により架橋されているので、より耐可塑剤性に優れているとともに、印刷適性も優れていることがわかる。また、実施例 2 は、保護層及び感熱発色層をカーテンコート法により形成しているので、感度が優れている。実施例 3 及び実施例 4 は、保護層中の無機顔料として所定の平均粒径の水酸化アルミニウム及びカオリンを各々用いているので、ともに耐可塑剤性に優れていることがわかる。

【 0 0 7 3 】

【発明の効果】

本発明の感熱記録材料によれば、感度を低下させることなく、可塑剤に対する耐性及び印刷適性が改善された感熱記録材料を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 感度を低下させることなく、可塑剤に対する耐性及び印刷適性が改善された感熱記録材料を提供する。

【解決手段】 支持体と、その上に、電子供与性無色染料及び電子受容性化合物を含有する感熱発色層と、保護層とを順次設けた感熱記録材料において、前記保護層が無機顔料及びアマイド変性ポリビニルアルコールを含有することを特徴とする感熱記録材料である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社